

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

2/7/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003195469

WPI Acc No: 1981-56022D/ 198131

**Iodine-and fluorine -contg. polymer prodn. - by reacting a
fluorine-contg. polymer with iodine and/or iodine cpd.**

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 56072002	A	19810616	JP 79147770	A	19791116	198131 B
JP 87003161	B	19870123			198707	

Priority Applications (No Type Date): JP 79147770 A 19791116

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 56072002 A 5

Abstract (Basic): JP 56072002 A

F-contg. polymer contg. -CF₂I gp. and/or :CFI gp. is produced by allowing (1) the F-contg. polymer contg. -CF₂CO₂H and/or :CFCO₂ gp. as functional gp. to react with (2) I₂ and/or I-contg. cpd.

(1) is pref. of formula (I) (where p is 0-5; q is 1-10; molar ratio of x/y is 5/95-30/70). (1) is swollen in solvent (pref. 1,1,2-trifluoro- 1,2,2-trichloroethane) in an amt. of 10-20 g per 1 g of (1) and allowed to react with (2) in the presence of peroxide (e.g. benzoyl peroxide) at 80-150 (100-130) deg.C for 2-6 hrs. The amt. of the peroxide used is 0.1-3 moles to 1 mole of -CF₂CO₂H or :CFCO₂H gp. of (1). The amt. of (2) used is 0.5-3 times in moles w.r.t. the peroxide used.

The target polymer is produced smoothly and profitably. When an ion exchange gp. such as sulphonic acid gp. or phosphoric acid gp. is introduced into the prod., ion exchange resin or ion exchange membrane is obtd. It is used also as the crosslinking agent for F-type elastomer.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—72002

⑨ Int. Cl.³
C 08 F 8/20

識別記号

庁内整理番号
6946—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 炭素を有する含フッ素重合体の製造方法

—12—3

① 特 願 昭54—147770

② 出 願 昭54(1979)11月16日

⑦ 発 明 者 加藤正雄
横浜市港北区大豆戸町803—2

⑧ 発 明 者 秋山勝幸
千葉県印旛郡四街道町千代田2

⑥ 発 明 者 山辺正顕

町田市南つくし野2—3—13

④ 出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑤ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

炭素を有する含フッ素重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 官能基として $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 基及び／又は

$>\text{CFCO}_2\text{H}$ 基を有する第一の含フッ素重合体と炭素及び／又は炭素含有化合物とを反応せしめて $-\text{CF}_2\text{I}$ 基及び／又は $>\text{CFI}$ 基を有する第二の含フッ素重合体を生成せしめることを特徴とする炭素を有する含フッ素重合体の製造方法。

2. 第一の含フッ素重合体がパーフルオロカーボン系である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 第一の含フッ素重合体を溶媒中で膨潤させ、パーオキシドの存在下に炭素と反応させる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、官能基として $-\text{CF}_2\text{I}$ 基及び／又は

$>\text{CFI}$ 基を有する含フッ素重合体の製造方法に関する。

化学結合した炭素原子を分子中に有する含フッ素重合体（以下、単に炭素を有する含フッ素重合体と呼ぶ）は、該炭素原子の反応性を利用して種々の用途が考えられる。例えば、含フッ素高分子膜中の $-\text{CF}_2\text{I}$ 基を $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 等のグリニャール試薬と反応させ $-\text{CF}_2\text{MgBr}$ 基としたのち、スルホンクロリドと反応させ $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ とし、加水分解によりスルホン酸基に変換する方法が提案されている。更に、 $-\text{CF}_2\text{I}$ 基を含有するパーフルオロ重合体をラジカル開始剤存在下、テトラエチルピロホスファイトと反応させ、ついで酸化、加水分解することにより、ホスホン酸基

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CF}_2\text{P}(\text{OH})_2 \end{array}$$

基を有する重合体を得ることが出来ると提案されている。さらには、特開昭53—86788号公報には炭素含有フッ素系ポリマーのラジカル架橋の例が記載されている。

本発明者は、炭素を有する含フッ素重合体の

(2)

円滑有利な製造手段を提供すべく、種々の研究、検討を重ねた結果、特定カルボン酸基を有する含フッ素重合体に沃素などを反応させることにより、前記目的が有利に達成され得ることを見出した。即ち、 $-CF_2CO_2H$ 基などを有する含フッ素重合体を、好適には溶媒にて膨潤状態にしてパーオキサイドなどラジカル開始剤の存在下に沃素などと反応せしめることにより、 $-CF_2I$ 基などを有する含フッ素重合体が円滑有利に得られる。

かくして、本発明は、官能基として $-CF_2CO_2H$ 基及び／又は $>CFCO_2H$ 基を有する第一の^含フッ素重合体と沃素及び／又は沃素含有化合物とを反応せしめて $-CF_2I$ 基及び／又は $>CFI$ 基を有する第二の含フッ素重合体を生成せしめることを特徴とする沃素を有する含フッ素重合体の製造方法を新規に提供するものである。

第一の含フッ素重合体と沃素又は沃素含有化合物とを反応させる方法は、特に限定されず公知乃至周知の方法などが適宜採用され得る。例

(3)

素又は沃素含有化合物との反応は、反応方法や原料の種類などに応じて各種反応条件あるいは操作が選定されて実施され得る。一般に熱のみを用いる場合には、 $200^{\circ}C$ 以上、好ましくは $250^{\circ}C$ 以上で第一の含フッ素重合体が分解しない温度範囲内で実施される。光を用いる場合は紫外線が好ましいが、必ずしも紫外線である必要はなく、増感剤を共存させて可視光を用いても良い。この場合の光増感剤は従来より公知乃至周知のものが何ら制限なく、その目的によつて適宜選択して用いられる。電離性放射線は α 、 β 、 γ 、 X 線が用いられ、照射線量としては $0.1 \sim 30$ メガラドの範囲で最適の線量が選定されるが、第一又は第二の含フッ素重合体の分解あるいは機械的強度の低下を招かない範囲で実施しなければならない。また、本発明の好^適な実施態様におけるラジカル開始剤は、従来より公知乃至周知の有機系、無機系のものが制限なく用いられ、有機系のものとしては炭化水素系、含フッ素系、パーフルオロ系のものなどが

(5)

えば、熱、光、電離性放射線、ラジカル開始剤その他の触媒の存在下に、第一の含フッ素重合体と沃素又は沃素含有化合物とを、適当な溶媒の存在下又は不存在下に反応せしめれば良い。具体的には、元素状沃素の蒸気の存在下において紫外線を照射する方法、加熱する方法、電離性放射線を照射する方法；元素状沃素とラジカル開始剤の存在下に加熱する方法；元素状沃素を有機溶媒に溶解して加熱する方法；光増感剤を共存させて可視光、紫外線を照射する方法；更にはラジカル開始剤の存在下に加熱し同時に紫外線を照射する方法など二種以上併用する方法などが例示され得る。

本発明においては、沃素蒸気を接触させることによつて容易に反応を実施可能であるが、勿論溶液状で沃素との反応を行なうこともできる。また、沃素含有化合物を用いる場合には、該沃素含有化合物を溶解し得る溶媒中で反応させるのが好適である。

而して、一般には第一の含フッ素重合体と沃

(4)

適宜選択され得るが、分解の半減期が $40^{\circ}C$ 以上で10時間以上のものが選定される。具体的には、ベンゾイルパーオキシド、 p -ニトロベンゾイルパーオキシド、 m -クロロベンゾイルパーオキシド、第3級ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート(BPIC)、パーフルオロベンゾイルパーオキシドなどが例示され得る。

本発明において、好適には沃素が用いられ、該沃素は元素状、ガス状、溶液状、固体状のものいづれでもよく、溶液状の場合の濃度は特に限定的ではないが通常は 0.001 重量%～飽和溶液まで用いられる。溶液状のときに用いられる溶媒としては、一つには沃素を溶解するものであること及び第一の含フッ素重合体への反応の程度を制御する目的とで選定される。例えば、第一の含フッ素重合体の表層部近傍のみを反応させるなどの場合は、該第一の含フッ素重合体に親和性のよくない溶媒を用いて表層部のみ反応せしめるようにし、また内部まで均一に反応を進行させる場合は、第一の含フッ素重合

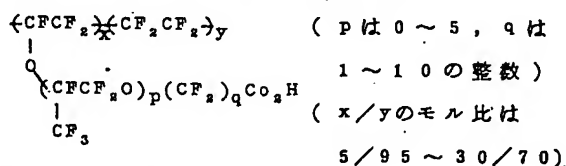
(6)

親和性が高く、十分に膨潤させ得る溶媒を用いるのが望ましい。また、沃素含有化合物としては無機、有機の沃素の塩が用いられる。無機の沃素塩としては陽イオンがアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属の沃素塩、錯塩など特に制限はない。有機の沃素塩としては、陽イオンが一級、二級、三級アミン類、第四級アンモニウム塩基、アルソニウム塩基、ホスホニウム塩基、スルホニウム塩基などいわゆるオニウム塩基類を結合した有機物が用いられ、アミンの有機鎖としては飽和、不飽和の直鎖状、分岐性の鎖状アルキル基、環状のもの、芳香環を有するもの、複素環を有するものなど特に制限はない。さらにまた、沃素含有化合物としては、前記の如き塩の形態をなすものではなく、沃素と臭素、塩素などのハロゲン化合物など共有結合によつて結合されているものなども用い

(7)

で塩素、臭素、炭化水素基などを含んでいても差支えない。また、特定官能基の結合は重合体側鎖に結合している態様が好適であるが、パーフルオロカーボン系の主鎖にパーフルオロカーボン系の側鎖を形成した側鎖の末端に官能基を結合させると好適である。更に、特定官能基はエーテル結合、チオエーテル結合を介してあるいは含フッ素アルキレン基を介して結合しているものであつても良い。

第一の含フッ素重合体の好適な具体例としては、次の如きが例示され得る。即ち、



で表わされる重合体である。

本発明においては、第一の含フッ素重合体を溶媒中で膨潤させ、パーオキシドの存在下に沃素と反応させるが、特に好適な実施態様である。かかる溶媒としては、1,1,2-トリフルオロ-

(9)

られ得る。

本発明において、第一の含フッ素重合体は官能基として $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 基及び/又は $>\text{CFCO}_2\text{H}$ 基を有することが重要である。該官能基の含有量は特に限定する理由はなく、含フッ素重合体中に均一又は不均一に分布結合していてもよい。そして、第一の含フッ素重合体の形態は、粒状、粉末状、塊状、膜やフィルムなどの成形物であつても良く特に限定されない。即ち、本発明の反応前に第一の含フッ素重合体を膜状物に成形してあつても良く、勿論、第二の含フッ素重合体にしてから成形しても良い。また、膜状物などの場合、官能基が一方あるいは両方の表層部に偏在していてもよい。第一の含フッ素重合体は、前記特定の官能基以外の官能基などを含有していても良い。また、第一の含フッ素重合体は、目的に応じて適宜含フッ素量のものが選定され得るが、耐熱性、耐薬品性、耐酸性、耐酸化性などの観点からパーフルオロカーボン系のものが好適である。勿論、目的とする第二の含フッ素重合体の用途などに応じて、実用範囲

(8)

1,2,2-トリクロロエタンの如き含フッ素溶剤が好適であり、含フッ素重合体1g当り溶媒10~20g程度が採用され得るものである。反応温度80~150℃、好ましくは100~130℃程度が採用され得る。反応時間は限定がなく、通常は2~6時間程度で充分である。パーオキシドとしては、ベンゾイルパーオキシド、第3級ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート(BPICO)、などが例示され、第一の含フッ素重合体中の $-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{H}$ 又は $>\text{CFCO}_2\text{H}$ 基の1モル当り0.1~3モル程度、好ましくは1.2~1.5モル程度が採用される。かかる反応モル比は、目的生成物の態様などに応じて適宜変更可能である。また沃素は、用いたパーオキシドに対して、0.5~3倍モル、好ましくは1.2~2.2倍モル程度の範囲から選定され得る。

本発明で得られる沃素を有する第二の含フッ素重合体は、各種分野で種々の用途に採用可能である。例えば、スルホン酸基あるいはホスホン酸基の如きイオン交換基の導入を行い、イオ

(10)

ン交換樹脂あるいはイオン交換膜として用いることが出来る。また沃素のラジカル架橋性を利用して、フッ素系エラストマーの架橋部位として、用いることが出来る。

次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かゝる説明によつて本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。

実施例 1

テトラフルオロエチレンとメチル-4-(1,1,2-トリフルオロビニロキシ)-パーフルオロブタノエート ($\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$) の共重合体(数平均分子量約50万)を加水分解してカルボン酸型に変換させた。カルボン酸型官能基容量は1.42ミリ当量/グラム乾燥樹脂であつた。このカルボン酸型樹脂7.04gをオートクレーブ中、860gの1,1,2-トリフルオロ-1,2,2-トリクロロエタン(R-113)に懸濁させ、100℃に1時間加熱し完全に膨潤させた。冷却後、7.50g(290ミリモル)の沃素と3.58g(148ミリモル)のベンゾ

(11)

沃素と7.04g(40ミリモル)の第3級ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート(BPIC)を加え、よく攪拌しながら、120℃に1時間、135℃に2時間保つた。

冷却後、樹脂を濾別し、ついでアセトン-メタノール混合溶媒、最後にメタノールで洗浄した。80℃で16時間減圧乾燥し、23gの乾燥ポリマーを得た。赤外吸収スペクトルにおいて 760cm^{-1} に $\sim\text{CF}_2\text{I}$ に基づく特性吸収を示した。元素分析の結果、樹脂1g当たり、1.08ミリ当量の沃素を含有していることが判つた。

実施例 3

アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として65℃において四弗化エチレンと

$$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3 \text{ 及び } \text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3 \text{ (仕込比率 80 / 20)}$$

をバルク系で共重合させてイオン交換容量1.37ミリ当量/gポリマーでTQが2100の共重合体を得た。該共重合体を210℃で

(13)

イルパーオキシドを加え、良く攪拌しながら100℃に3時間、120℃に2時間保持した。冷却後、樹脂を濾別し、次いでR-113/アセトン/メタノールの混合溶媒で、最後にメタノールで洗浄した。80℃で16時間減圧乾燥し、80gの乾燥ポリマーを得た。このポリマーの赤外吸収スペクトルをとつた処、カルボン酸基に基づく 1780cm^{-1} の吸収は消失し、 760cm^{-1} に $\sim\text{CF}_2\text{I}$ 基に基づく吸収を示した。元素分析の結果、乾燥樹脂1g当たり1.25ミリ当量の沃素が含まれていた。これらのことから、ほぼ定量的にカルボン酸から沃化物への変換が起つていることが判つた。

実施例 2

イオン交換容量1.28ミリ当量/グラム樹脂を有するカルボン酸型パーフルオロポリマー20gをオートクレーブ中、430gの1,2-ジフルオロ-1,1,2,2-テトラクロロエタンに懸濁させ、100℃に1時間加熱し、完全に膨潤させた。冷却後21.3g(84ミリモル)の

(12)

プレス成形し厚さ300μのフィルムを得た。該フィルムを2枚貼り合わせて、ポリテトラフルオロエチレン製のパッキングで周辺をシールした後、2.5wt%苛性ソーダ溶液に90℃で1時間ついで濃塩酸に90℃で1時間浸漬した。

次いで充分水洗し乾燥させた後、1,2-ジフルオロ-1,1,2,2-テトラクロロエタンに浸漬し90℃に1時間加熱して、表面をよく膨潤させた。冷却後、ヨウ素とベンゾイルパーオキシドを加え、反応系を100℃に5時間保つた。フィルムをメタノールでよく洗浄し乾燥した膜表面の赤外吸収スペクトルからカルボン酸基が 760cm^{-1} の CF_2I 基に変換されていることがわかつた。

用途例 1

実施例1で得られた $\sim\text{CF}_2\text{I}$ 基を含有するペンダント側鎖を有するパーフルオロ重合体20gを1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリクロロエタン300mlに懸濁させ、テトラエチルピロホスファイト21.7g及び第3級ブチルパー

(14)

オキシド 4.1 g を加え、オートクレーブ中
 100°C に 2 時間、120°C に 3 時間加熱撹拌
 した。得られた重合体の懸濁液を、窒素気流下
 に 0°C に冷却し、11.34 g の第 3 級ブチルヒ
 ドロパーオキシドを含むメタノール溶液 50 ml
 で酸化処理した。重合体を濾別し、メタノール
 で洗浄したのち減圧乾燥した。ついで、この重
 合体を $\frac{1}{N}$ 塩酸 50 ml 中で加熱還流し、重合体
 を濾別、洗浄、乾燥して、19.8 g の乾燥重合
 体を得た。元素分析ならびに滴定によるホスホ

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CF}_3\text{P}(\text{OH})_2 \end{array}$$
 ン酸基 (CF₃P(OH)₂) の含量は 0.81 ミリ当量/
 グラム乾燥樹脂であつた。この樹脂の赤外吸収
 スペクトルをとつたところ 1280 ~ 1100
 cm⁻¹ に P=O ならびに CF₃ に基づく強い吸収が
 観察された。

用途例 2

実施例 3 で得られたフィルムを C₆H₅MgBr の
 テトラヒドロフラン溶液中に浸漬し -70°C に
 5 時間 -40°C に 2 時間放置した。再び -70

(15)

特開昭 56-72002(5)
 °C に冷却した後、過剰の SO₂Cl₂ を加え、24 時
 間かけて -70°C から室温まで戻した。膜を取
 り出し希塩酸ついで水洗した後、貼り合わせた
 膜を分離し、25 wt% 苛性ソーダ溶液に 90°C
 で 16 時間浸漬した。該膜の両表面の赤外吸収
 スペクトルから処理を施した面は -SO₃Na であ
 り、他方の面は -COONa であることが確認され
 た。

代理人 内 田 明
 代理人 秋 原 亮 一

(16)